

0716293-1

На правах рукописи

ШАСТИНА ЕЛЕНА ИГОРЕВНА

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ
ОЛИГО- И СООЛИГОДИЕНЫ – МОДИФИЦИРУЮЩИЕ
ДОБАВКИ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ОБКЛАДКИ
МЕТАЛЛОКОРДА

02.00.06 - Химия высокомолекулярных соединений.

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук.

Казань - 2000 г.

Работа выполнена в Казанском государственном
технологическом университете

Научный руководитель - доктор технических наук, профессор
А.Г. Лиакумович

Официальные оппоненты - доктор технических наук, профессор
В.П. Архиреев
доктор технических наук, профессор
Л.А. Абдрахманова

Ведущая организация - Казанский химический научно-исследовательский
институт

Защита состоится "7" "июня" 2000 года в 13³⁰ часов
на заседании диссертационного совета Д 063.37.01 в
Казанском государственном технологическом университете по адресу:
420015, г. Казань ул. К.Маркса, 68.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного
технологического университета.

Автореферат разослан "5" "июня" 2000 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ



0000947688

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук

Н.А.Охотина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Известно, что решающим фактором, от которого зависит работоспособность шин с металлокордом в каркасе и брекере, является надежное крепление обкладочных резин к металлокорду. Поэтому ведущие мировые фирмы уделяют пристальное внимание поискам новых эффективных модифицирующих систем химикатов, обеспечивающих высокие показатели прочности связи латунированный металлокорд - резина.

Основные элементы покрышки, в которых используется металлокорд - каркас и брекер - изготавливаются на основе изопреновых каучуков - натурального (НК) и синтетического (СКИ-3).

Для улучшения ряда основных показателей изопренового каучука (когезионная прочность, адгезия к кордам, клейкость и т.д.) осуществляется его модификация путем введения в структуру функциональных групп. Были разработаны и выпускались в промышленных условиях каучуки, модифицированные нитрозоаминами, малеиновым ангидридом, хлором, белками и др. соединениями.

Однако в настоящее время модифицированные изопреновые каучуки практически не выпускаются, и основное внимание уделяют модификации резиновых смесей для обкладки металлокорда.

Широкое применение получили системы модификаторов адгезии на основе резорцина, солей кобальта, которые не всегда обеспечивают необходимый уровень физико- механических свойств резин, дефицитны, дороги, а технология их получения сложна.

Цель: В настоящей диссертационной работе исследована возможность повышения адгезионных свойств резиновых смесей для обкладки металлокорда на основе каучука СКИ-3 при использовании полифункциональных олигодиенов с кислородсодержащими группами.

Поставленная цель определила следующие **основные задачи**:

1. Исследование модифицирующего действия кислородсодержащих олигодиенов на основе пипериленов, полученных радикальной и катионной полимеризации при различных условиях окисления, сополимеров пиперилена со стиролом и фракцией пиролиза C_8-C_{10} , разработанных на кафедре ТСК.
2. Разработка способа получения олигобутадиена методом окислительной деструкции натрий-бутадиенового каучука (СКБ), исследование его структуры, свойств, модифицирующего действия.
3. Модификация окисленных олигодиенов солями Ni, Co, оксидом Zn и исследование их свойств.

Научная новизна работы. Впервые исследованы в качестве модификаторов резиновых смесей на основе СКИ-3 полифункциональные кислородсодержащие олигомеры пиперилена и бутадиена, нефтеполимерная смола Сполак, проведена модификация окисленных олигодиенов солями никеля, кобальта, оксидом цинка и

исследованы свойства полученных металлосодержащих (со)олигодиенов. Синтезирован полифункциональный кислородсодержащий олигобутадиен окислительной деструкцией каучука СКБ, исследованная структура и свойства.

Практическая ценность работы. Показана реальная возможность создания и использования недорогих и нетоксичных модифицирующих добавок с кислородсодержащими группами, улучшающих адгезию резин к латунированному металло-корду по эффективности действия равных принятой в мировой практике дорогой промотирующей добавке - нафтенату кобальта. В два раза снижено содержание промышленного модификатора РУ-1 в резиновых смесях для обкладки металлокорда. Внедрена в производство на заводе СК им. С.М.Кирова технология получения олигобутадиена на основе каучука СКБ.

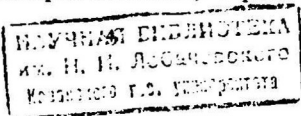
Апробация работы. Результаты работы докладывались на Региональной научно-технической конференции по актуальным проблемам полимерных материалов (Волгоград, 1989 г.), VIII Конференции молодых ученых - химиков по добавкам в каучуки общего назначения (Иркутск, 1990 г.), II Всесоюзной школе молодых ученых и специалистов по научно-техническим проблемам катализа (Новосибирск, 1991 г.), Научно-практической конференции "Состояние и перспективы развития синтетических каучуков, полисульфидных олигомеров и их производных" (Казань, 1996 г.), IV Конференции по интенсификации нефтехимических процессов "Нефтехимия - 96" (Нижнекамск, 1996 г.), V Международная конференция по интенсификации нефтехимических процессов "Нефтехимия 99" (г.Нижнекамск, 1999 г.).

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 142 страницах, включает 10 рисунков. В диссертации процитировано 136 литературных ссылок. Состоит из введения, 3-х глав и выводов. Первая глава содержит литературный обзор в котором рассмотрены современные достижения в области использования олигомеров в качестве пластификаторов (модификаторов) каучук-олигомерных композиций. Вторая глава включает обсуждение результатов исследования полифункциональных кислородсодержащих олиго- и соолигодиенов в качестве модифицирующей добавки резиновых смесей на основе СКИ-3. Третья глава - экспериментальная часть - описание объектов и методов исследования. Публикации. По результатам работы опубликовано 6 тезисов докладов, получено 2 патента на изобретения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Исследование модифицирующего действия окисленных олигомеров пиперилена с функциональными кислородсодержащими группами в резиновых смесях для обкладки металлокорда на основе СКИ-3.

Нами исследованы в качестве модификаторов резиновых смесей на основе СКИ-3 олигомеры полученные полимеризацией мономеров общего назначения с введенными кислородсодержащими группами полученными различными методами окисления: гидропероксидом изопропилбензола, пероксидом водорода в среде



триметилкарбинола в присутствии молибденовой (вольфрамовой) кислоты, кислородом воздуха (таб.1).

Таблица 1. Характеристика объектов исследования

ОЛИГОДИЕНЫ	Окислитель	Свойства исследуемых олигодиенов					
		М	Иодное число гJ ₂ /100г	Содержание групп, %масс			
				-ОН	>C=O	-COOH	C-C \\ / O
1. СКОП – (синт каучук олигопипе- риленовый)	-	430	200	-	-	-	-
2. Продукты окислени пиперилена (ОП): ОП-Р (радикальной полимеризации) ОП-РГ ОП-РО ОП-РЭ ОП-К (катионной полимеризации на КУ-2ФПП) ОП-КО ОП-КГ	ГПИПБ H ₂ O ₂ O ₂ возд. ГПИПБ O ₂ возд. H ₂ O ₂	1380 960 1240 1000 402 480 490	348 162 280 232 236 297 282	2 7 5,8 4,1 1,5 2,4 3	- 5,4 6 - - 4 3	- 3 3,4 - 0,2 2,7 3,1	- - - 3,2 - - -
3. Сополимер пиперилена с стиролом в соот- ношении, % масс.: ПС-85 (85:15) ПС-70 (70:30) ПС-55 (55:45)	ГПИПБ	 1320 1730 1750	 194 192 123	 1,2 1,5 1,8	 - - -	 - - -	 - - -
4. Сополимеры пиперилена: стирола: фракци пир-за С8С10.НПС Сполак А 1:0,7:3 Сполак Б 1:2,5:3	ГПИПБ	 890 1500	 150 100	 1 1,9	 - -	 - -	 - -
5. Олигобутадиен (ОБ)	O ₂	3515	210	2,2	3	2,6	3,4

Наличие кислородсодержащих групп в исследуемых олигомерах определяется концентрацией диеновых и олефиновых исходного сырья, концентрацией инициатора и условиями окисления.

Модифицирующие добавки были исследованы в рецептуре резиновых смесей

для обкладки латунированного металлокорда на основе 100 % каучука СКИ-3 (табл.2), в которых в качестве промотирующей системы используется нафтенат Со и модификатор РУ-1.

Таблица 2. Состав резиновых смесей.

Ингредиенты	Контроль-ная смесь	Рецепт № 1	Рецепт № 2
	массовые части		
1,4-цис-полиизопрен (СКИ-3), 2г.	100	100	100
Сера техническая	4,2	4,2	4,2
Стеариновая кислота	1	1	1
Белила цинковые	8	8	8
Канифоль	1	1	1
Диафен ФП	1	1	1
Ацетонанил Р	0,48	0,48	0,48
Полиэтилен низкого давления	1	1	1
Минеральный наполнитель БС-120	10	10	10
Масло ПН-6ш	6	6	6
Сульфенамид М	0,9	0,9	0,9
N – нитрозодифениламин	0,68	0,68	0,68
Модификатор РУ-1	2	2	1
Нафтенат кобальта	1	-	-
Технический углерод П-234	50	50	50
Модификатор (со)олигопентадиен	-	1	1

Добавки вводились взамен нафтената Со при уменьшенном содержании модификатора РУ-1. Нами исследовано также влияние дозировки окисленных олигопипериленов на показатель адгезионных свойств. Установлено, что высокий уровень прочности связи обеспечивает введение 1-3 масс. частей окисленного олигопиперилена, а дальнейшее увеличение дозировки снижает этот показатель при этом появляется обычный эффект пластификации - снижается вязкость резиновых смесей, ухудшаются прочностные характеристики.

На диаграмме (рис.1) представлена зависимость адгезионной прочности от суммарного количества кислородсодержащих групп, из которой отчетливо видно, что адгезия выше для образцов, содержащих большее количество гидроксильных и эпоксидных групп. Представленная на (рис.2) диаграмма зависимости адгезии от

содержания гидроксильных групп показывает, что высокий уровень прочности связи резины с металлокордом обеспечивается введением в олигопиперилены 3-7 % гидроксильных групп.

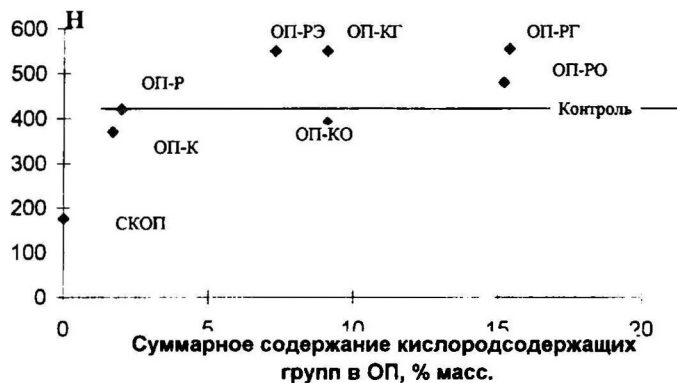


Рис. 1. Зависимость прочности адгезионной связи резин от суммарного содержания различных кислородсодержащих групп в олигопипериленах, % масс.

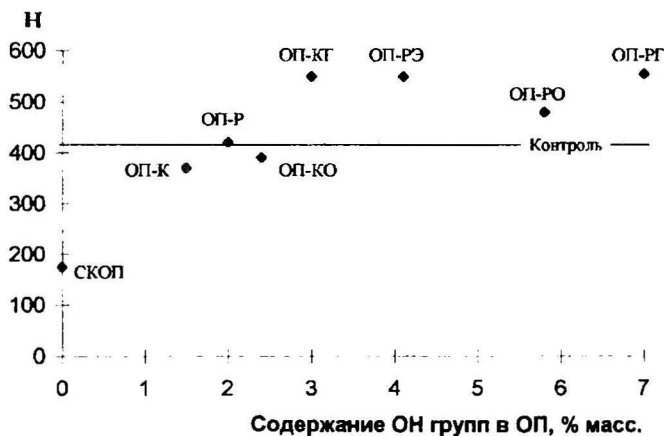


Рис. 2. Зависимость прочности адгезионной связи резин от суммарного содержания гидроксильных групп в олигопипериленах, % масс.

По адгезионной активности окисленные олигопиперилены можно расположить следующим образом: ОП-КО < ОП-Р < ОП-КГ < ОП-РО < ОП-РЭ < ОП-РГ. Для сравнения физико-механических свойств резин модифицированных ОП различной степени окисления приведена таблица 3.

Таблица 3. Физико – механические характеристики резин модифицированных окисленными олигопипериленами

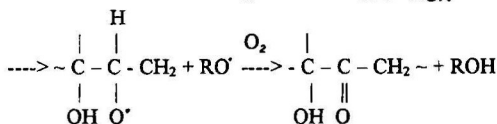
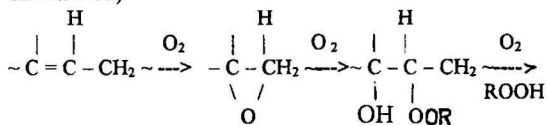
ПОКАЗАТЕЛИ	Кон- троль	Рецепт № 1					Рецепт № 2				
		ОП- РО	ОП- КО	ОП- РЭ	ОП- РГ	ОП- КГ	ОП- РО	ОП- КО	ОП- РЭ	ОП- РГ	ОП- КГ
Условное напряжение при удлинении – 300%, Мпа	15	16	15	20	17	16	16	15	21	16	15
Относительное удлинение при разрыве, %	460	466	490	500	499	500	470	490	500	500	500
Остаточное удлинение при разрыве, %	23	25	29	25	25	25	25	28	25	25	25
Условная прочность при разрыве, Мпа	21	20	25	24	24	23	22	25	24	25	23
Прочность связ резины с металлокордом, Н	420	480	389	549	553	550	480	390	550	555	550
- после паровоздушного старения (120 С, 8 ч.), Н	390	360	340	553	500	490	360	340	553	550	490
Динамическая выносливость, тыс. цикл	8	9	9	12	10	9	10	8	12	10	9

Основные деформационно-прочностные характеристики опытных резин находятся на уровне контрольного образца, а адгезия к латунированному металлокорду увеличивается на 9-23 % только для образцов содержащих олигопиперилены с высокой степенью окисления. К тому же окисленные ОП позволяют снизить дозировку промышленного модификатора РУ-1 без ухудшения физико-механических свойств резин (рецепт 2).

Характеристика полифункционального кислородсодержащего олигобутадиена, полученного окислительной деструкцией каучука СКБ.

В настоящей работе кроме окисленных олигопипериленов в качестве модифицирующей добавки были опробованы и другие кислородсодержащие олигодienes, такие как олигобутадиен (ОБ). Олигобутадиен получали на основе нестабилизированного натрий-бутадиенового каучука (СКБ) путем его

окислительной деструкции кислородом воздуха. Процесс проводили в среде уайт-спирита при температуре 95 °С в присутствии инициатора (кобальтсодержащего сиккатива).



Реакция окислительной деструкции сопровождается разрывом полимерной цепи молекул каучука, снижением вязкости раствора и накоплением в структуре образовавшегося олигомера кислородсодержащих групп -ОН (2-2,5) %масс., >C=O (2,8-3) %масс., -COOH (2-2,6) %масс., -C-C-(2,9-3,4) %мас. Наличие в структуре по-

лученного олигобутадиена кислородсодержащих групп подтверждено спектральными и химическими методами анализа

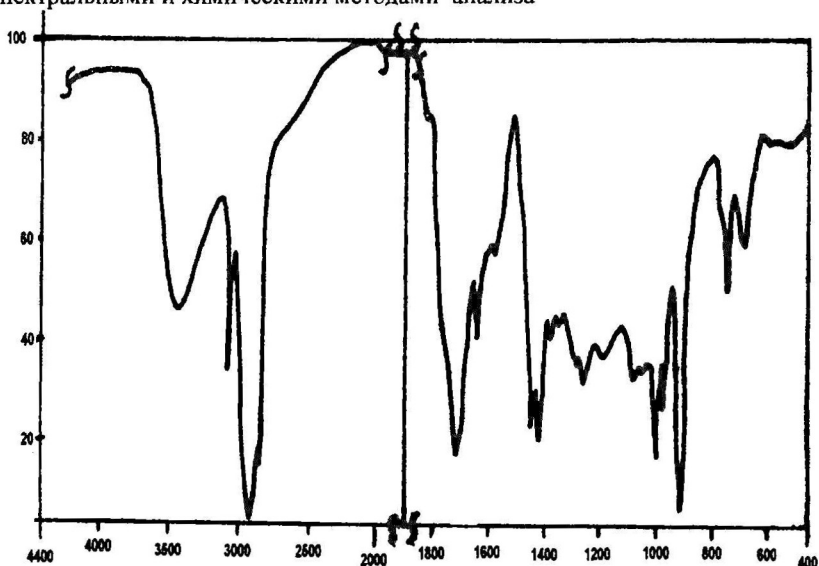


Рис.3. ИК-спектр полифункционального олигобутадиена на основе СКБ.

Процесс получения олигобутадиена проводится в 2-стадии:

1-окислительная деструкция каучука СКБ кислородом воздуха;

2- концентрирование раствора олигобутадиена до рабочей концентрации 43-50 % (отгон избытка растворителя).

Полученный раствор олигодиена склонен к полимеризции при хранении, поэтому его стабилизируем полигардом, который разлагает в растворе пероксидные соединения и стабилизирует олигобутадиен. С целью снижения стадийности процесса получения ОБ и снижение количества растворителя вводили в реакционную смесь олигопиперилен марки СКОП в массовом соотношении (ОБ:СКОП) - 1:1, 1:2,5 (табл.4).

Таблица 4.Характеристика полифункционального олигодиена

Наименование показателя	Образец олигобутадиена на основе :		
	СКБ	СКБ : СКОП 1 : 1	СКБ : СКОП 1 : 2,5
Цвет	Желтый	желтый	светло-желт.
Вязкость по ВЗ-4, с. при (20+2) .°C	24	23	19
Массовая доля нелетучих, %	44	43	46
М.м.	3515	3370	3080
Йодное число, гI ₂ /100г	210	90	78
Адгезия, Н	380	360	282

Для использования олигобутадиенов в качестве модификатора резиновых смесей, их дополнительно подготавливали - отгоняя растворитель в инертной среде азота и смешивая ОБ с маслом ПН-6Ш в соотношении 1:1. Испытания проводили в резиновых смесях по рецептуре 2 (таб.2), результаты испытаний представлены в табл.5.

Таблица 5.Прочностные характеристики модифицированных олигобутадиеном резин

Показатели	Контроль	Образец олигобутадиена на основе :		
		СКБ	СКБ : СКОП 1 : 1	СКБ : СКОП 1 : 2,5
Условное напряжение при удлинении - 300 %, МПа	15	15	16	14
Относительное удлинение при разрыве, %	440	425	400	425
Остаточное удлинение при разрыве, %	23	27	26	26
Условная прочность при разрыве, МПа	22	20	19	20
Сопротивление раздиру, Н/м	80	72	60	45
Прочность связи резины с металлокордом, Н	420	380	360	282

Из данных табл.5 следует, что опытные резины несколько уступают контрольным по основным физико-механическим показателям, в том числе и по прочности связи с металлокордом.

Невысокий уровень адгезионных свойств можно объяснить незначительным содержанием гидроксильных групп в модификаторе- 2 %.Полученный олигобутадиен был рекомендован для других целей.

Соолигодиены – модифицирующие добавки резиновых смесей

Далее в качестве модификатора обкладочных резиновых смесей на основе каучука СКИ-3 были исследованы соолигомеры пиперилена со стиролом (ОП-С), полученные при различном соотношении мономеров радикальной полимеризацией, инициированной гидропероксидом изопропилбензола, и содержащие ОН-группы (табл.1, образец 3).

Для установления оптимальной дозировки модификаторов были изготовлены и испытаны резиновые смеси по рецепту 2, содержащие от 1 до 5 масс.частей модификатора. Оказалось, что уровень адгезионных свойств выше при введении 3 масс.ч. соолигомера. В такой дозировке они обеспечивают и некоторое улучшение прочностных характеристик резин. Результаты проведенных исследований позволяют отметить, что введение в рецептуру трех массовых частей ОП-С с содержанием фрагмента стирола 15; 30; 50 % масс. позволяет улучшить показатель адгезионной прочности к металлокорду до 490 Н, 510 Н, 531 Н соответственно. Увеличение фрагментов стирола в составе сополимера улучшает не только адгезионные свойства модифицированных резиновых смесей, но и улучшает их прочностные характеристики.

Известно, что с целью увеличения клейкости и адгезионных свойств резиновых смесей широко используются различные нефтеполимерные смолы (НПС), продукты радикальной и ионной полимеризации или сополимеризации различных фракций пиролиза нефти и углепереработки. Вариантом известных НПС является НПС Сполак, разработанная на кафедре ТСК КГТУ. Это сополимер, полученный радикальной сополимеризацией пиперилена, стирола и жидкой фракции C_8 - C_{10} пиролиза углеводородов, инициированных гидропероксидом изопропил бензола, для его производства используется доступное сырье, с ОАО "Нижнекамск нефтехим".

В работе исследовано влияние состава исходного сырья, в частности содержание стирола, на свойства НПС Сполак и степень их модифицирующего действия. НП смолы с низким содержанием стирола маркированы как Сполак А, с высоким-Сполак Б (таб.6).

Смола содержит в качестве концевых групп гидроксильные и простые эфирные группы.

В таблице 7 представлены результаты испытаний НПС Сполак А и Сполак Б

совместно с РУ-1 (рецепт 1) и с уменьшенным в 2 раза содержанием РУ-1 (рецепт 2) в резиновых смесях для обкладки металлокорда.

Таблица 6. Состав смолы СПОЛАК.

Марка смолы Сполак	Оптимальное массовое соотношение - пипериленовая фракция : стирол : фракция пиролиза	Фракция пиролиза		Содержание мономерных звеньев, % масс.			
		углеводородный состав	Ткип, °С	Пиперилен	стирол	ЦПД	инден
А*	1 : 0,4 : 3	C ₈ -C ₁₀	120-198 130-198	36	44	5.0	6.6
	1 : 0,7 : 3,5	C ₈ -C ₁₀	120-198 130-198	36	44	5.0	6.6
Б**	1 : 2,5 : 3	C ₈ -C ₁₀	120-198 130-198	14.8	70	8.0	7.2
	1 : 2,5 : 4	C ₈ -C ₁₀	120-198 130-198	14.8	70	8.0	7.2
	1 : 3 : 4	C ₈ -C ₁₀	120-198 130-198	14.8	70	8.0	7.2

Из табл.7 следует, что по уровню основных деформационно-прочностных характеристик опытные резины не уступают контрольным, а по адгезионным характеристикам данные превышают их. Так прочность адгезионной связи к латунированному металлокорду возрастает в среднем на 22 %, причем в случае опытных образцов наблюдалось практически 100 %-е покрытие выдернутых нитей корда резиной, тогда как в эталонных резинах покрытие составляет около 80%. Существенно повышается таким образом коррозионная устойчивость резинокордных образцов в условиях теплового и паровоздушного старения: прочность связи увеличивается на 23-54 % для Сполак А и Б соответственно. Повышаются адгезионные характеристики и при снижении концентрации модификатора РУ-1 в рецептуре резиновой смеси с 2 масс.частей до 1 масс.ч. на 42 % и 74 % соответственно.

Добавки смолы несколько повышают прочность и сопротивление раздиру, существенно улучшается усталостная выносливость.

В составе контрольных резиновых смесей в качестве промотора адгезии используется нафтенат кобальта.

Таблица 7. Физико-механические показатели резиновых смесей, модифицированных смолой СПОЛАК

Показатели	Контр. образец	Рецепт № 1		Рецепт № 2	
		СПОЛАК А	СПОЛАК Б	СПОЛАК А	СПОЛАК Б
Условное напряжение при удлинении, МПа,					
- 100 %	2,0	2,0	1,7	2,0	2,2
- 300 %	15	15,3	15,8	16	16,4
Относительное удлинение, %	460	485	490	490	500
Остаточное удлинение, %	16	16	20	15	16
Условная прочность при растяжении, МПа	24	24	24,1	24,7	25
Сопротивление раздиру, кН/м	100	100	102	109	110
Прочность связи резины с металлокордом, Н					
- при норм. условиях	420	493	498	530	531
- после старения (100 град. С, 72ч.), Н	324	400	408	460	462
- после паровоздушного старения (120 град. С 8ч.), Н	258	392	397	446	451
Динамическая выносливость, циклы	8000	8250	9000	10280	1250

В составе исследуемых резиновых смесей в качестве промотора адгезии используется нафтенат кобальта. Для исключения его из рецептуры были синтезированы новые продукты модификации олигомеров пиперилена и НПС Сполак хлоридами никеля и кобальта, оксидом цинка, называемые в дальнейшем металлосодержащими модификаторами.

Производные металлов вводили в количестве 0,5; 1,2; 2; 5 %масс. (со)олигопиперилена (в пересчете на металл 0,22; 0,5; 0,9; 2,3 % масс.). Соолигомер пиперилена растворяли в толуоле, в полученный раствор добавляли при перемешивании спиртовой раствор солей металла. Реакцию вели 5-6 часов при температуре 120 - 130° С. После отгонки растворителя получали металлсодержащий (со)олигомер 1,3-пентадиена и металлосодержащую НПС Сполак. Для идентификации структуры металлосодержащих (со)олигопипериленов использовали спектральные и химические методы анализа. ИК спектры представлены на рис.4.

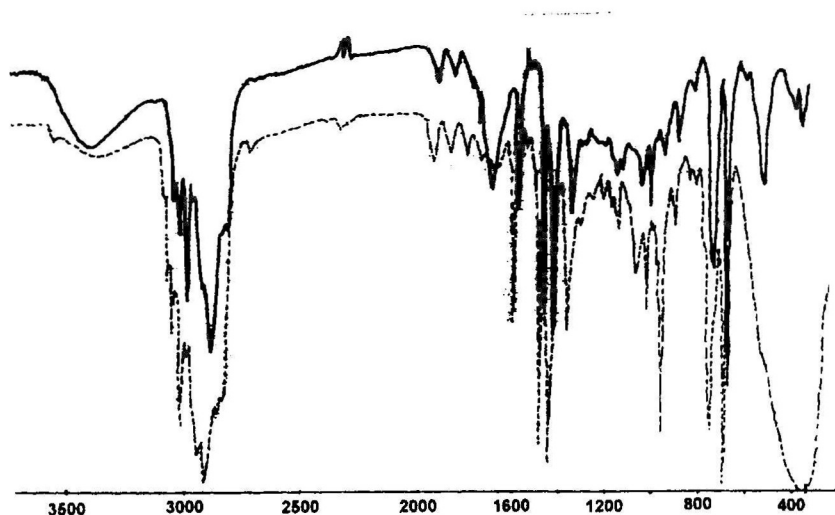
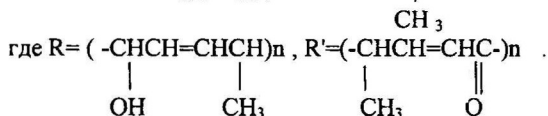
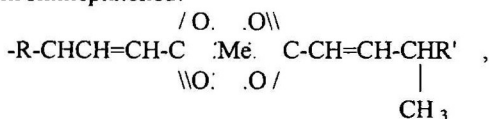


Рис.4. ИК-спектр Сполак Б (—) и металлосодержащего Сполак Б (---).

На основании анализа полученных данных и в соответствии с литературными источниками предложена следующая структура металлосодержащих олигопипериленов:



Были испытаны в резиновых смесях взамен нафтената Со в равновесовой дозировке металлосодержащие модификаторы. На рис.5 представлены зависимости прочности связи металлокорда с резиной в зависимости и дозировки металлосодержащей добавки.

Установлено, что повышение адгезионной прочности наблюдается при введении 0,5-1 масс. ч. добавки, затем уровень свойств практически не изменяется при увеличении дозировки до 2 масс.ч., дальнейшее увеличение содержания модификаторов приводит к снижению уровня прочности связи.

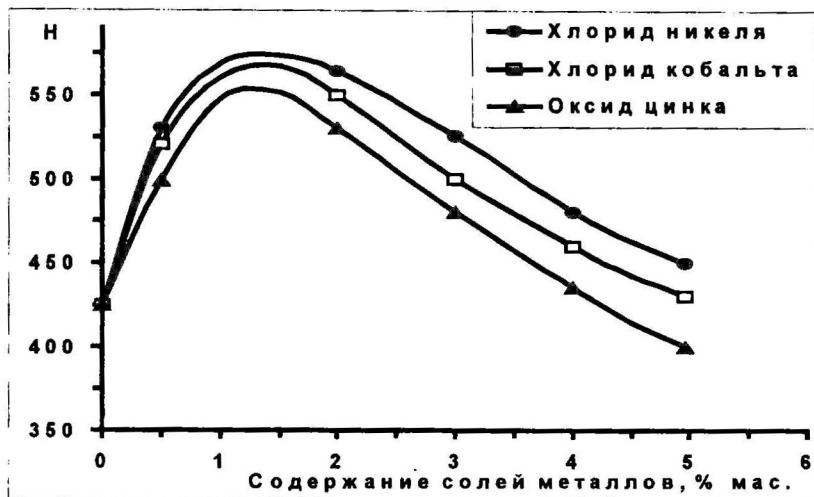


Рис. 7. Зависимость адгезионной прочности крепления резин к металлокорду от количества введенных солей металлов в модифицирующую добавку (Сполак Б).

При этом лучшие показатели достигаются при использовании Ni и Co-содержащих модификаторов. Введение металлосодержащих соолигопипериленов в резиновую смесь улучшает адгезионную прочность крепления к металлокорду в 1,1-1,3 раза, также заметно улучшается стойкость к паровоздушному старению в 1,5-1,9 раза. При этом другие физико-механические показатели находятся на уровне контрольного образца содержащего промышленный адгезив-нафтенат Co.

Наличие металла способствует протеканию реакции образования сульфида меди (CuS_x) в слое латунированного металлокорда, а большая активность по сравнению с контрольной смесью, где присутствует модифицирующая смесь (нафтенат Co+ПУ-1) объясняется дополнительным наличием функциональных групп, хорошей совместимости с полиизопреновым каучуком и способности совулканизоваться в присутствии традиционных вулканизующих систем позволяет говорить о высокой адгезионной активности предлагаемых модификаторов. Возможность совулканизации в системах содержащих олигодienes с функциональными группами известна, но механизм ее весьма сложен и недостаточно изучен. Нами предполагаются следующие типы взаимодействий.

Возникновение водородных связей может происходить за счет взаимодействия гидроксильных и карбонильных групп с п-связью эластомера.

А также возможно возникновение водородных связей между гидроксильными группами. Однако вероятность протекания таких реакций меньше из-за небольшого количества введенного модификатора. Энергетически слабые водородные связи

обратимо разрушаясь при переработке смесей, не ухудшают их технологических свойств, а в соответствии с имеющимися представлениями, способствуют появлению эффекта кристаллизации каучука при растяжении, что способствует улучшению адгезионных свойств. Эпоксидные группы реагируют не только с ОН - группами, но и с карбоксильными группами. Введение в полимерную структуру гидроксильных, карбонильных, карбоксильных, эпоксидных групп усиливает взаимодействие полимера с активными центрами на поверхности технического углерода. Наряду со связями каучук-ТУ, образуются связи каучук-каучук и происходит взаимодействие кислородсодержащих групп олигомера как с активными центрами на поверхности технического углерода, так и между собой.

Кислородсодержащие олигодиены взаимодействуют не только с каучуком, но и с продуктами распада ингредиентов резиновой смеси, например с выделяющимся при вулканизации смеси из РУ-1 аммиаком, а также с функциональными группами ингредиентов резиновых смесей.

Малообъемные заместители с кислородсодержащими группами в цепи эластомера обуславливают повышенную подвижность макромолекулярных цепей способствуют более эффективному смачиванию поверхности субстрата, затеканию в микротрещины металлокорда и формированию наиболее полного межфазного контакта, о чем свидетельствует разрушение модифицированных образцов резин с металлокордом по массиву резины. Химическая природа функциональных групп изменяет энергию межфазного взаимодействия, а концентрация – гибкость макромолекулярных цепей, что улучшает интенсивность адгезионного контакта с металлокордом.

Таким образом, установлена зависимость увеличения адгезионных свойств резинокордных образцов, модифицированных олигодиенами от количества кислородсодержащих групп в модификаторе.

Показана реальная возможность создания и использования недорогих и нетоксичных модифицирующих добавок с кислородсодержащими группами, улучшающих адгезию резин к латунированному металлокорду по эффективности действия равных принятой в мировой практике дорогой промотирующей добавке - нафтенату кобальта.

ВЫВОДЫ

1. Разработан модификаторы резиновых смесей для обкладки металлокорда – кислородсодержащие олигодиены на основе пипериленов, полученных радикальной и катионной полимеризацией при различных условиях окисления, сополимеров пиперилена со стиролом и фракцией пиролиза C_8-C_{10} .

2. Установлено влияние природы и количества кислородсодержащих групп (-ОН, $>C=O$, $-COOH$, $-C-S-C-$, $-OR$), на адгезионные свойства вулканизатов, их ди-



намическую выносливость и стойкость к тепловому старению.

3. Отработаны дозировки модифицирующих добавок соолигодиенов, позволяющие улучшить адгезионную прочность резинокордных систем на

24%масс., динамическую выносливость на 25%масс., прочность к тепловому старению на 39%масс..

4. Разработан способ получения металлосодержащих соолигопипериленов, нефтеполимерных смол Сполак и исследовано их действие в качестве модификатора, улучшающего адгезионные характеристики резин на основе СКИ-3.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Патент RU 2098427, МПК 6 С 08 С 19/04 ,С 09 D 115/000. Способ получения пленкообразующего (варианты).
2. Патент RU от 9.01.97 г МПК 6 С 08 С 19/00. Модификатор резиновых смесей на основе полиизопренового каучука.
3. Олигомеры пиперилена с функциональными кислородсодержащими группами / Т.И. Лонцакова, Е.И. Шастина, А.Г. Ликумович, Ф.Г. Нигматуллина // Актуальные проблемы модификации полимерных материалов: Тез. докл. региональная научно- практическая конф.- Волгоград.- 1989.-С.66.
4. Олигомеры пиперилена с функциональными кислородсодержащими группами в качестве модифицирующей добавки в каучуки общего назначения / Е.И. Шастина, Т.И.Лонцакова, А.Ю.Аликин, А.Б. Филимонов.// Конференция молодых ученых-химиков: Тез. докл. VIII конф. молодых ученых-химиков.- Иркутск.- 1990.- С.58.
5. Избирательная полимеризация 1,3-пентадиена в растворе изоамиленов / Е.И.Шастина, Т.И. Лонцакова // Научнотехнические проблемы катализа: Тез. докл. II- Всесоюзной школы молодых ученых и специалистов.- Новосибирск.- 1991.- С.62.
6. Модифицированные олигомеры и соолигомеры пиперилена в качестве добавки, повышающей адгезию резин к металлу/ Т.И.Лонцакова, Л.Ю.Губайдуллин, Е.И. Шастина // Актуальные проблемы модификации полимерных материалов.Тез. докл. IV-я конф по интенсификации нефтехимических процессов. "Нефтехимия-96". Нижнекамск 0. 1996 132с.
7. Пленкообразующее на основе каучука СКБ / Т.И. Лонцакова, Л.Ю. Губайдуллин, Е.И. Шастина // Состояние и перспективы развития синтетических каучуков, полисульфидных олигомеров и их производных: Тез. докл.Научно-практ.конф. Казань, 1996 С.15.
8. Металлосодержащие олигодиены с кислородсодержащими группами / А.Г.Ликумович, Е.И.Шастина, Т.И.Лонцакова // V Международная конференция по интенсификации нефтехимических процессов "Нефтехимия-99".-Нижнекамск.- 1999.-С.83.

Соискатель

Шастина Е.И.

Шастина Е.И.

Заказ 135

Тираж 80 экз.

Офсетная лаборатория Казанского государственного технологического университета.

200